

⑫ 公開特許公報(A)

平2-88686

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月28日

C 09 J 175/04
// C 08 G 18/42JFB
NDW7602-4J
7602-4J

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶融接着剤および溶融接着法

⑯ 特 願 平1-207075

⑰ 出 願 平1(1989)8月11日

優先権主張 ⑱ 1988年8月11日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3827224.5

㉑ 発 明 者 ハルトムート・ミュラ ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・ジーベンゲビルクスア
レー 19

㉒ 発 明 者 クラウス・ブリューニ ドイツ連邦共和国ベルギツシュ・グラートバツハ・ハウプ
ツング トシュトラッセ 294

㉓ 出 願 人 ヒュールス・アクチエ ドイツ連邦共和国マール・クライス・レックリングハウゼ
ンゲゼルシャフト (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

溶融接着剤および溶融接着法

2 特許請求の範囲

1. ポリイソシアネートとヒドロキシポリエス
テルとの反応生成物からなる溶融接着剤にお
いて、式：

$$\text{HO}[(\text{OH})_x-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{OH})_y-\text{O}-\text{O}]_z(\text{OH})_x-\text{OH} \quad (1)$$

[$x+y=12\sim 26$ であり $z=3\sim 50$ で
あり、OH:NOOの反応比は1:1.2~1:
3.0から選択される]で示される唯一脂肪族
ジカルボン酸を含有する部分結晶ポリエス
テルを含有することを特徴とする溶融接着剤。
2. 脂肪族ジカルボン酸が全体の80重量%ま
で芳香族ジカルボン酸に置き換えられている
請求項1記載の溶融接着剤。
3. 前記式中、 $x+y$ が14以上である請求項
1または2記載の溶融接着剤。
4. 前記式中、 y が8~12である請求項1か

らるまでのいずれか1項記載の溶融接着剤。

5. 前記式中、 x が6~18である請求項1か
らるまでのいずれか1項記載の溶融接着剤。
6. 前記式中、 $(\text{OH})_x$ が全部かまたは部分的
にエーテルジオール基に置き換えられている
請求項1から5までのいずれか1項記載の溶
融接着剤。
7. ポリイソシアネートと、式1の部分結晶ヒ
ドロキシポリエステルを50重量%より多く
含有しているポリエステル混合物との反応生
成物からなる請求項1から6までのいずれか
1項記載の溶融接着剤。
8. 付加的充填剤、触媒、老化防止剤または他
の助剤を含有する請求項1から7までのいず
れか1項記載の溶融接着剤。
9. 請求項1から8までのいずれか1項記載の
溶融接着剤を用いて同じかまたは異なる基材
を接着する溶融接着方法。
10. 請求項1から8までのいずれか1項記載の、
ポリイソシアネートとヒドロキシポリエス

ルとの反応生成物を含有する溶融接着剤を、揮発性溶剤もしくは希釈剤なしに高温で基材上に塗布し、待期時間および乾燥なしに使用可能になることを特徴とする溶融接着方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、溶融接着剤および溶融接着方法に関する。

〔従来の技術〕

高温での溶融接着剤の剪断強さを改善するために、エネルギー供給により架橋するかまたは水分により溶融不可能な接着剤に硬化する反応性接着剤系が使用される。

イソシアネート官能性ポリマーの種類からなる反応性の、水分により硬化可能な溶融接着剤は、たとえば西ドイツ国特許出願公開第 2 4 0 1 3 2 0 号、欧州特許出願公開第 0 1 0 7 0 9 7 号および同第 0 1 2 5 0 0 9 号明細書から公知である。主に、使用したポリマーはアジピン酸、ブタンジオール-1, 4 お

(3)

香族ジカルボン酸 50% より多くを有するポリエステルを含有する、欧州国特許出願公開第 0 2 4 8 6 5 8 号明細書による溶融接着剤は改善された硬化速度を有している。しかし、このような生成物は高すぎる溶融粘度の欠点があり、このことがプレポリマーの製造の際ならびに溶融接着剤の加工の際にそれ自体問題となる。付加的に芳香族ジカルボン酸の含量によりガラス転移温度は著しく高められ、このことが架橋の後に粘着の弾性をわずかにしている。

〔発明を解決するための手段〕

従つて、本発明の課題は、ポリマーおよび/または樹脂をさらに添加せずに、塗布した後迅速に硬化が保証される高い弾性の、水分により架橋可能な溶融接着剤を開発することであつた。この場合、溶剤不含有の、いわゆる反応性ホットメルトの速い硬化速度により、連続製造の際に高いサイクル速度が可能となり、つまり短時間後に固定を解除することができる。

〔課題を解決するための手段〕

(5)

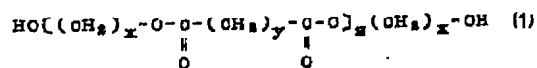
およびヘキサジオール-1, 6 である。

多様な用途にとつて、即座に連続加工を可能にするために、使用した反応性溶融接着剤は迅速に硬化することが必要である。しかしこれは、公知の溶融接着剤を用いて達成するのは難しい。改善された、つまりより速い硬化速度は、たとえば樹脂または熱可塑性ポリマーの添加が必要である。欧州特許出願公開第 0 2 3 2 0 5 5 号明細書によると、液状イソシアネートプレポリマーをエチレン/ビニルアセートコポリマーまたは-メチルスチロール樹脂と組合せており、欧州特許出願公開第 0 1 0 7 0 9 7 号明細書によると熱可塑性ポリウレタンまたは縮合樹脂と組合せており、欧州特許出願公開第 0 2 4 6 4 7 3 号によるとアクリレート・オリゴマーと組合せている。このような反応性溶融接着剤は空気湿分により架橋した後になお高い割合の熱可塑性樹脂を含有しており、この樹脂が高温での剪断強さに不利に作用している。

確かに、脂肪族ジカルボン酸の代わりに、芳

(4)

前記課題は、ポリイソシアネートと、ヒドロキシポリエステルとからなる溶融接着剤において、式：



〔式中 $x+y=12\sim 26$ であり、選択的に $y=8\sim 12$ または $x=6\sim 18$ であり、かつ $z=3\sim 50$ であり、OH: NCO の反応比が 1: 1.2~1: 3.0、有利に 1: 1.5~1: 2.5 から選択される〕で示される主に脂肪族ジカルボン酸を含有する部分結晶性ポリエステルを含有することを特徴とする溶融接着剤により解決された。有利にはジカルボン酸の 20 モル% 以上、特に有利には 50 モル% 以上がドデカン二酸からなる。z は有利に 6~20 である。

脂肪族ジオールの種類はそれ自体任意であるが、しかし 6~12 個のメチレン基を有するジオールが有利である。ジカルボン酸が $y=10$ より多い場合、 $x=2$ または 4 を有する短鎖ジオールを用いても意図外に短い硬化時間が得ら

(6)

れた(例4参照)。

ジオールとしては、エーテルジオール、つまり、たとえばエチレングリコールまたはブタンジオール-1,4を主体とする、オリゴマーもしくはポリマーを含有していてもよいが、有利ではない。エーテルジオールが存在する場合、この割合はジオールの50モル%より多くするべきではない。

ジカルボン酸とジオールとからなるポリエステル単位のメチレン基の合計 Σ は12以上であるが、有利には26より大きくない。

本発明による溶融接着剤は公知の添加剤、たとえば単官能性化合物、つまりアルコール、モノアミン、その他のポリマーまたは樹脂等を含有を含有すべきでない。特に単官能性化合物、つまりアルコールまたはモノアミンは回避すべきである。

しかしポリマーではない充填剤、触媒、老化防止剤および助剤は存在してもよい。

意図外に、本発明による選択を行つた場合に、

(7)

でもある(例6、比較例3)。芳香族ジカルボン酸の成分を有するこの混合ポリエステルの融点(melting point)は、 95°C より下、有利に 90°C より下である。硬化速度の短縮は長鎖脂肪族ポリエステル成分の割合によつて達成される。芳香族ジカルボン酸はたとえば金属上で付着を高める。

ポリイソシアネートの^{反応}賦活率は通常の範囲内であり、つまりポリエステルのヒドロキシル基対NCO基との比が一般に1:1.2~1:3.0、有利に1:1.5~1:2.5である。

ポリイソシアネートとしては、一般に公知の、芳香族ならびに脂肪族または環式脂肪族ジイソシアネートまたは高官能性もしくは高分子ポリイソシアネートが使用される。このような溶融接着剤は溶剤を含有していないため、塗布する際に技術的に煩雑なトンネル式乾燥器での溶剤の蒸発を行なわない。一般に $80\sim150^{\circ}\text{C}$ の温度で塗布を行う。

すでに公知の溶融接着剤に比べて、溶融物か

(9)

硬化速度が全く著しく速まることが示された。この場合鎖長 Σ に重要な役割があり、第2に脂肪族ジカルボン酸の鎖長 Σ が重要である。これに対して他の鎖長を有する脂肪族ポリエステルを主体とする他の溶融接着剤は硬化速度が最速値で1~5秒、極めて有利には1~3秒の範囲内で速まる。これにより硬化速度は5~20倍だけ速まつている(例中の表1参照)。

本発明の対象は、ポリエステルが、式1のポリエステルを50重量%より多く、場合により75重量%より多く含有し、他の任意のポリエステルで100重量%まで補充されているような溶融接着剤でもある。このようなポリエステル混合物においても、硬化速度は式1のポリエステルの割合によつて著しく短縮される(例7、比較例4)。

その他の対象は、式1のポリエステルの主体とし、その際、脂肪族ジカルボン酸が全体の80モル%まで、有利に50モル%まで芳香族ジカルボン酸に置き換えられている溶融接着剤

(8)

ら塗布した後に接着箇所が急速に再結晶することによる極めて速い硬化速度に基づき、本発明による接着剤は、結合部が高い弾性であるとともに、相互に結合する基材がすぐに継続処理に供給されるべきであるような用途に有利に適している。このような用途の例は製靴工業、木材加工工業、製紙工業、金属加工工業に見られる。

本発明の意味でのヒドロキシポリエステルとはOH価5~100、有利に10~50かつ酸価5より下、有利に2より下、特に1より下を有するものである。

8,10または12個のメチレン基を有する脂肪族ジカルボン酸、つまりデカン二酸、ドデカン二酸またはテトラデカン二酸を含有することは硬化速度に決定的な影響を与え、その際ドデカン二酸が極めて有利である。

硬化速度

従つて、本発明によるポリイソシアネートとヒドロキシポリエステルの反応生成物を含有する溶融接着剤を、高温で溶剤もしくは希釈剤不

(10)

在の溶融接着方法において平らな支持体上に塗布することができ、かつ待期時間をしに、空気湿度による極めて速い硬化もしくは架橋のため熱により乾燥せず使用可能な状態になることができることは常態外である。

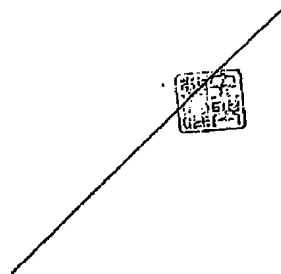
硬化時間の測定のため、120℃の温度の溶融物からなる溶融接着剤を25×25mmの面積を有する木材直方体上に薄く塗布し、引き続きすぐに同じ底面の第2の直方体と接合する、つまり接着させる。硬化時間は、木材片が力強い指の押圧によりなおどれくらい長く相互にずらすことができるかで示される。この時間が短ければそれだけ、溶融接着剤の結合特性がより好ましい。

〔実施例〕

例1～6および比較例1～3

三つ口丸底フラスコ中でヒドロキシル価30を有する、炭1中の組成に記したポリエステル1モルを溶融させ、真空に15分間排気した。次いで4,4'-メチレンジフェニルジイソシア

ネート(MDI)2.2モルを添加し、均一にした。反応体を完全に反応させるため、水分を遮断しながら120℃で2時間撹拌した。NCO価を測定することによりこの反応を制御した。この価は反応の後に2重量%にあつた。



(11)

(12)

表 1: 主ポリエステルの組成および OH / NCO = 1 / 2.2 の比での MDI との反応後の特性

例番号	組 成							硬化時間 (s)	BP. (°C)	V _{iso} (Pa.s)
	TPS	AD	DS	DDB	MBQ	BD	HD			
比較例 1		100				100		8	20	17
比較例 2		100					100	10	15	9
例 1		100					100	13	10	20
例 2			100				100	14	3	9
例 3				100			100	16	1	11
例 4				100	100		100	12	2	7
例 5		50		50			100	13	10	13
比較例 3	60	40					100	7.6	40	50
例 6	40			60			100	12	20	42

Σ(OH₂) = 式 1 のポリエステル単位 1 個につきメチレン基の合計

BP. = DIN 52011 による流動点 (リングおよび球)

V_{iso} = 130°C での粘度 (Brookfield)

TPS = テレフタル酸

AD = アジピン酸

DS = デカン二酸

DDB = ドデカン二酸

MBQ = モノエチレングリコール

BD = ブタンジオール-1,4

HD = ヘキサジオール-1,6

ND = ノナンジオール-1,9

(13)

表1において、例1～5を比較例1および2と比較すると、ポリエステル単位1個についてのメチレン基の数が増えるにつれて硬化速度は著しく減少する。特に、ポリエステル単位1個につき少なくとも12個のメチレン基を含有するポリエステルについて、極めて短い硬化時間が注目すべきである。

芳香族ジカルボン酸を含有するポリエステルと比較した場合にも、アジピン酸を長鎖ジカルボン酸に置き換えることにより硬化速度は低下した(比較例3、例6)。

比較例4

比較例1からのポリエステルの、テレフタル酸：イソフタル酸：アジピン酸＝50：40：10とモノエチレングリコール：ネオペンチルグリコール＝50：50(OH＝30)との組成のポリエステルと8：2の重量比で混合し、OH/NCO＝1/2.2の比でMDIと反応させ、反応性溶融接着剤にした。この溶融接着剤の硬化時間は50秒であつた。

(14)

例7

比較例4においての比較例1からのポリエステルの、例3からのポリエステルの置き換えと、2秒の著しく短い硬化時間を有する生成物が得られた。

例8および例9

例3と同様にポリエステル1モルをMDI 1.5モルと反応させた。反応後のNCO含量は1.0重量%であつた(例8)。ポリエステル1モルとMDI 2.5モルとを反応させた場合に、反応後のNCO含量は2.7重量%であつた(例9)。

例10および例11

例3を繰り返すが、ポリエステル中のヘキサングリコールを

- a) ポリブタレングリコール(Mn＝650) 20モル%まで(例10)
- b) トリエチレングリコール15モル%まで(例11)

に置き換えた。反応生成物の硬化時間は3秒であつた。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄

(15)

